

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Juni 2001 (28.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/46274 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/06, E-08960 Barcelona (ES). STRICKER, Florian [DE/DE];
C08L 23/10 Schröderstrasse 34, 69120 Heidelberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12511 (74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmelde datum:
11. Dezember 2000 (11.12.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:
199 62 130.6 21. Dezember 1999 (21.12.1999) DE
100 04 660.6 3. Februar 2000 (03.02.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASELL POLYOLEFINE GMBH [DE/DE]; Carl-Bosch-Str. 38, 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PARTLY CRYSTALLINE PROPYLENE POLYMERISATE COMPOSITION FOR PRODUCTION OF BIAxIAL-STRETCHED POLYPROPYLENE FILMS

(54) Bezeichnung: TEILKRISTALLINE PROPYLENPOLYMERISAT-ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLUNG VON BIAxIAL GERECKTEN POLYPROPYLENFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to a partly crystalline propylene polymerisate composition which is produced by polymerisation of propylene, ethylene and/or C₄-C₁₈ alk-1-enes, whereby at least 50 mol. % of the contained monomer units are derived from propylene and at least 20 wt. % of the propylene polymerisate composition arises from polymerisation by means of metallocene catalysts, with a melting temperature T_M in the range from 65 °C to 170 °C. The partly crystalline propylene polymerisate composition may be broken down into from 65 to 85 wt. % of a main component A, from 10 to 35 wt. % of a further component B and from 0 to 25 wt. % of a further component C, whereby the fraction for components A, B and C may be determined by a TREF (Temperature Rising Elution Fractionation).

(57) Zusammenfassung: Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, hergestellt durch Polymerisation von Propylen, Ethylen und/oder C₄-C₁₈-Alk-1-enen, wobei mindestens 50 mol-% der enthaltenen Monomereinheiten durch Polymerisation von Propylen entstanden sind und mindestens 20 Gew.-% der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erfolgte, mit einer Schmelztemperatur T_M im Bereich von 65 °C bis 170 °C, wobei sich die teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in von 65 bis 85 Gew.-% einer Hauptkomponente A, von 10 bis 35 Gew.-% einer Nebenkomponente B und von 0 bis 25 Gew.-% einer Nebenkomponente C zerlegen lässt und man zur Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C eine TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) durchführt.

WO 01/46274 A1

Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung zur Herstellung von biaxial gereckten Polypropylenfolien

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung hergestellt durch Polymerisation von Propylen, Ethylen und/oder C₄-C₁₈-Alk-1-enen, wobei mindestens 10 50 mol-% der enthaltenen Monomereinheiten durch Polymerisation von Propylen entstanden sind und mindestens 20 Gew.-% der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erfolgte,

15 mit einer Schmelztemperatur T_M im Bereich von 65°C bis 170°C,

wobei die Schmelztemperatur T_M durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) nach ISO-Norm 3146 durch Aufheizen mit einer Heizgeschwindigkeit von 20°C/min einer vorher aufgeschmolzenen Probe 20 bestimmt und in °C gemessen wird und das Maximum der erhaltenen Kurve darstellt,

und sich die teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in

25

von 65 bis 85 Gew.-% einer Hauptkomponente A,

von 10 bis 35 Gew.-% einer Nebenkomponente B und

30 von 0 bis 25 Gew.-% einer Nebenkomponente C

zerlegen lässt,

wobei man zur Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C 35 eine TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) durchführt, bei der man die Polymerisate zunächst in siedendem Xylol löst, anschließend die Lösung mit einer Kühlrate von 10°C/h auf 25°C abkühlt und dann mit steigender Temperatur zunächst den bei der Temperatur (T_M/2)+7,5°C in Xylol löslichen Anteil der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung löst und vom verbleibenden Feststoff 40 abtrennt und anschließend mit steigender Temperatur bei allen höheren Temperaturen 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C und 125°C die im Temperaturintervall zwischen dieser Elutionstemperatur und der vorhergehenden 45 Elutionstemperatur löslichen Fraktionen eluiert und diejenigen Fraktionen bei der weiteren Auswertung berücksichtigt, deren Massanteil an der eingewogenen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung

mindestens 1 Gew.-% beträgt, und von allen zu berücksichtigenden Fraktionen die Molmassenverteilung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol mißt,

5 und die Hauptkomponente A von allen Fraktionen gebildet wird, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $\geq 120\,000\text{ g/mol}$ aufweisen,

10 die Nebenkomponente B von der Fraktion gebildet wird, die bei der Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert wird, und

die Nebenkomponente C von allen Fraktionen gebildet wird, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine 15 mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $< 120\,000\text{ g/mol}$ aufweisen.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, die Verwendung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung zur 20 Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern sowie die Folien, Fasern und Formkörper aus dieser Zusammensetzung.

Unter der Bezeichnung Polypropylen werden im Allgemeinen eine Vielzahl unterschiedlicher Polymerisate verstanden, die alle 25 gemeinsam haben, daß sie zu einem wesentlichen Teil aus dem Monomer Propylen aufgebaut wurden. Die verschiedenen Polypropylene werden in der Regel durch koordinative Polymerisation an Katalysatoren aus Übergangsmetallen erhalten, die die Monomere überwiegend geordnet in eine wachsende Polymerkette einbauen.

30 Mit den üblichen Koordinationskatalysatoren erhält man bei der Polymerisation von Propylen Polymerketten, die an jedem zweiten Kohlenstoffatom eine Methylseitengruppe aufweisen. Die Polymerisation verläuft also regioselektiv. Je nach Orientierung der 35 Monomere beim Einbau in die Kette werden verschiedene stereochemische Konfigurationen erhalten. Sind die Monomere beim Einbau jeweils gleich angeordnet, befinden sich dann in der Polymerkette alle Methylseitengruppen auf der selben Seite der Hauptkette. Man spricht von isotaktischem Polypropylen. Werden die Monomere mit 40 jeweils alternierender räumlicher Orientierung in die Kette eingebaut, bezeichnet man das erhaltene Polypropylen als syndiotaktisch. Beide stereoregulär aufgebauten Typen sind teilkristallin und weisen somit eine Schmelztemperatur auf.

45 Da die Koordinationskatalysatoren die Propylen-Monomere jedoch nicht absolut einheitlich einbauen, sondern manche Monomere anders einfügen als die Mehrheit der anderen, weisen die gebilde-

ten Polymerketten gegenüber der vorherrschenden Anordnung jeweils „Fehler“ auf. Deren Anzahl kann erheblich variieren.

Je länger die fehlerfrei aufgebauten Sequenzen der Polymerketten 5 sind, desto leichter kristallisieren die Ketten und desto höher sind die Kristallinität und die Schmelztemperatur des Polypropy- lens.

Sind die Methylseitengruppen stereochemisch unregelmäßig angeord- 10 net, bezeichnet man die Polypropylene als ataktisch. Diese sind vollständig amorph und weisen somit keinen Schmelzpunkt auf.

In technischem Maßstab wird Polypropylen zur Zeit meistens mit heterogenen Katalysatoren auf Basis von Titan hergestellt, wobei 15 ein überwiegend isotaktisches Polymerisat erzeugt wird. Diese Katalysatoren, für die sich die Bezeichnung Ziegler-Natta-Kataly- satoren eingebürgert hat, weisen mehrere unterschiedliche polyme- risationsaktive Zentren auf. Die Zentren unterscheiden sich dabei sowohl in ihrer Stereospezifität, d.h. darin, wieviele „Fehler“ 20 die entstandenen Ketten aufweisen, als auch darin, wie hoch die mittlere Molmasse der gebildeten Ketten ist. Als überwiegende Fehler werden jeweils Stereofehler beobachtet, d.h. einzelne Pro- pylen-Monomere wurden syndiospezifisch anstatt isospezifisch ein- gebaut. Das Resultat der Polymerisation mit solchen heterogenen 25 Katalysatoren ist also eine Mischung verschiedener Polymerketten, die sich sowohl in ihrer Stereochemie als auch in ihrer Molmasse unterscheiden.

Im Gegensatz zu den Ziegler-Natta-Katalysatoren sind Metallocene 30 polymerisationsaktive Verbindungen, die nur ein eindeutig charak- terisierbares Polymerisationszentrum aufweisen. Man erhält Poly- merketten, die sowohl in der Stereochemie als auch in der Mol- masse einheitlich sind. Die durch Metallocenkatalysatoren gebil- deten Polypropylene unterscheiden sich von denen der heterogenen 35 Katalysatoren auch dadurch, daß als überwiegende Fehlstelle im Kettenaufbau nicht Stereofehler sondern Regiofehler auftreten, d.h. bei diesen Polypropylenen trägt nicht mehr exakt jedes zwei- ten Kohlenstoffatom eine Methylseitengruppe.

40 Die durch Metallocenkatalyse erhaltenen Polypropylene ermöglichen es also, Folien, Fasern und Formkörpern mit neuartigen Eigen- schaftskombinationen herzustellen.

4

Ein wesentliches Anwendungsgebiet für Polypropylene sind Folien, insbesondere biaxial gereckten Folien, die häufig auch als BOPP-("Biaxial Orientiertes Polypropylen-")Folien bezeichnet werden.

5

Eine generelles Ziel für fast alle Entwicklungen auf dem Gebiet der Polypropylene ist es gewesen, die löslichen Anteile der eingesetzten Polymerisate zu verringern. Möglich ist dies häufig durch die Verwendung optimierter konventioneller Ziegler-Natta-

10 Katalysatoren. Dadurch werden zum einen die organoleptischen Eigenschaften verbessert, was vorteilhaft für Anwendungen im medizinischen und Nahrungsmittelsektor ist, und zum anderen wirkt sich dies positiv auf die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Steifigkeit, aus. Für die Herstellung von biaxial 15 gereckten Polypropylen-Folien lassen sich solche Polypropylene mit abgesenkten löslichen Anteilen allerdings nicht einsetzen, da sie sich nicht bzw. nur schlecht zu den Folien verarbeiten lassen.

20 Mit Metallocenkatalysatoren hergestellte Polymerisate weisen an sich nur einen sehr geringen Gehalt an löslichen Anteilen auf. Es besteht deshalb ein verstärktes Interesse daran, Propylenpolymere zu finden, die sich gut zu BOPP-Folien verarbeiten lassen und durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erhalten 25 wurden.

Die EP-A 745 638 offenbart biaxial orientierte Polypropylenfolien, deren Basisschicht aus einem mittels Metallocen-Katalysator hergestellten Polypropylen besteht. Dieses Polypropylen weist 30 eine mittlere isotaktische Blocklänge von größer 40, einen n-heptanlöslichen Anteil von kleiner 1 % und eine enge Molmassenverteilung auf.

Die EP-A 905 173 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 35 biaxial orientierte Folien, bei dem isotaktische Polypropylene eingesetzt werden, die mindestens 0,5 % 2,1-Insertionen, mindestens 96 % meso-Pentaden und mindestens 99% meso-Diaden enthalten und mittels eines verbrückten, substituierte Indengruppen enthaltenden Metallocenkomplexes hergestellt wurden, sowie die erhaltenen biaxial orientierten Folien.

Die WO 99/58587 beschreibt zur Herstellung von biaxial orientierten Polypropylenfolien geeignete, durch Metallocenkatalyse hergestellte Propylenhomopolymerisate mit einer breiten Molmasseverteilung, die durch Polymerisation in einer Reaktorkaskade durch Variation der Konzentration eines Kettenübertragungsreagenzes 45 hergestellt werden können.

Die in diesen Dokumenten beschriebenen, mit Metallocenen hergestellten Propylenpolymerisate ermöglichen zwar die Herstellung von biaxial gereckten Folien, die Verarbeitbarkeit ist aber noch verbesserungswürdig. Insbesondere das Verarbeitungsfenster, d.h. 5 der Temperaturbereich, in dem eine störungsfrei ablaufende Herstellung von biaxial gereckten Polypropylen-Folien möglich ist, ist zu schmal. Ein möglichst breites Verarbeitungsfenster wird unter anderem deshalb angestrebt, damit der Produktionsprozeß nicht zu empfindlich auf Temperaturschwankungen reagiert.

10

Die WO 98/10016 beschreibt teilkristalline Propylenpolymerisatzusammensetzungen, die sowohl eine Propylenhomopolymerisat-Komponente als auch eine Propylenkopolymerisat-Komponente enthalten. Hergestellt werden die Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen 15 durch Verwendung eines Metallocen-Katalysatorsystems, das mindestens zwei verschiedene Metallocene enthält und in mindestens zwei Polymerisationsstufen polymerisiert wird, wobei in einer Stufe das Propylenhomopolymerisat und in einer anderen Stufe das Propylenkopolymerisat mit einem geringen Anteil an Comonomer hergestellt wird. Diese Zusammensetzungen besitzen gegenüber normalen Metallocen-Polypropylenen eine verbreiterte Molmassenverteilung und eine verbreiterte Zusammensetzungsverteilung (siehe auch A. K. Mehta, M. C. Chen, J. J. McAlpin, „Potential Film Applications of Metallocene-based Propylene Polymers from Exxpol Catalysts“, eds.: G. M. Benedikt, B. L. Goodall, Plastic Design Library, 1998). Sie sind für die Herstellung von orientierten Folien geeignet, haben einen relativ breiten Verarbeitungsbereich und lassen sich bei niedrigeren Temperaturen recken als konventionelle Polypropylene. Nachteilig ist jedoch, daß die Herstellung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen aufwendig ist. Außerdem besteht Bedarf an einem noch breiteren Verarbeitungsfenster.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den 35 geschilderten Nachteilen abzuheben und Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen zu entwickeln, die sich gut zu BOPP-Folien verarbeiten lassen und einen möglichst hohen Anteil an durch Metallocenkatalyse hergestellten Polymerisaten aufweisen. Diese Polymerisate sollten mit einem möglichst wenig aufwendigen Verfahren 40 zugänglich sein, einen nur sehr geringen Anteil an löslichen Anteilen enthalten, ein breites Verarbeitungsfenster zu biaxial gereckten Folien haben und BOPP-Folien mit guten Eigenschaften, insbesondere einer hohen Steifigkeit und einer guten Barrierefunktion liefern.

Demgemäß wurden die eingangs definierte teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung gefunden sowie Verfahren zur Herstellung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, die Verwendung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung zur Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern sowie die Folien, Fasern und Formkörper aus dieser Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wird durch Polymerisation von Propylen, Ethylen und/10 oder C₄-C₁₈-Alk-1-enen hergestellt. Unter der Bezeichnung C₄-C₁₈-Alk-1-ene sollen lineare oder verzweigte Alk-1-ene verstanden werden, die von vier bis achtzehn Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugt sind lineare Alk-1-ene. Insbesondere sind Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en oder Gemische aus diesen Comonomeren zu nennen, wobei bevorzugt Ethylen oder But-1-en verwendet wird. Die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung enthält mindestens 50 mol-% an Monomereinheiten, die durch Polymerisation von Propylen entstanden sind. Bevorzugt ist der Gehalt an von Propylen abgeleiteten Monomereinheiten mindestens 70 mol-% und insbesondere mindestens 85 mol-%. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kann aber auch als einziges Monomer Propylen eingesetzt werden sein, d.h. die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kann ein Propylenhomopolymerisat sein. Falls ein oder mehrere Comonomere verwendet wurden, kann es sein, daß die ganze Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eine im wesentlichen gleiche Comonomerverteilung im Sinne von statistischen Copolymerisaten besitzt. Es kann aber auch sein, daß es sich wie bei den sogenannten Propylen-Impactcopolymerisaten um eine Mischung verschiedener Komponenten handelt, die unterschiedliche Comonomergehalte aufweisen.

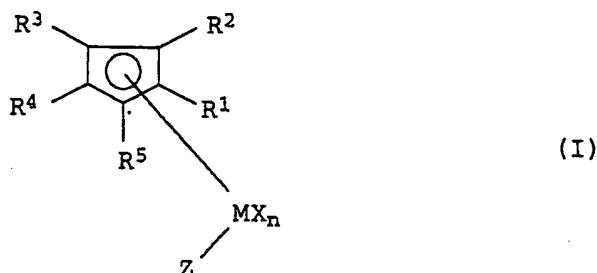
Erfindungsgemäß werden mindestens 20 Gew.-% der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erhalten. Bevorzugt liegt der Anteil des Metallocen-Polypropylens bei mindestens 50 Gew.-% und insbesondere bei mindestens 80 Gew.-%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Polymerisation der gesamten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Metallocenkatalysatoren.

Unter Metallocenkatalysatoren sollen alle Katalysatorsysteme verstanden werden, die mindestens eine Metallocenverbindung enthalten. Metallocene sind hierbei alle Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben.

Erfindungsgemäß geeignete Metallocenkatalysatoren enthalten als aktive Bestandteile in der Regel

5 A) mindestens einen Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (I)

10



20

20 X Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR⁶ oder -NR⁶R⁷,

25

25 n 1, 2 oder 3, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

wobei

30 R⁶ und R⁷

C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

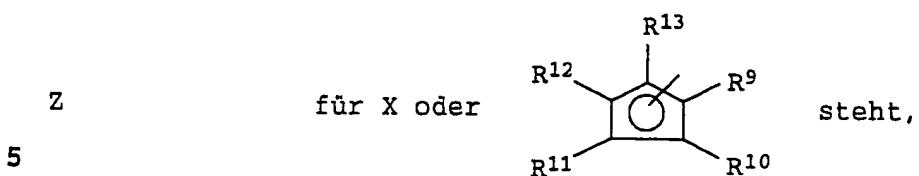
35 die Reste X gleich oder verschieden sind,

40 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R⁸)₃ mit

45 R⁸

C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl sein kann und

8

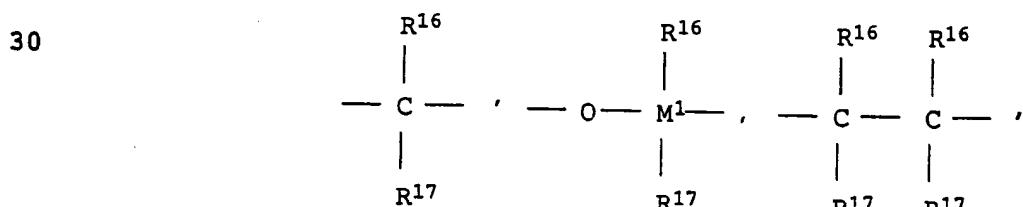
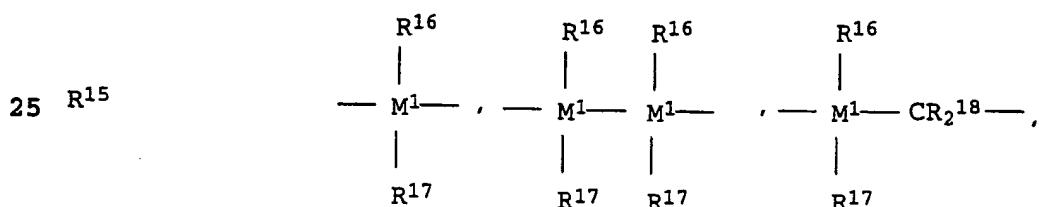


wobei die Reste

10 R⁹ bis R¹³ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, C₆-C₁₅-Aryl oder Arylalkyl bedeuten und wobei auch zwei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁴)₃ mit

R¹⁴ C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl oder C₆-C₁₅-Aryl bedeuten.

20 oder wobei die Reste R^4 und Z gemeinsam eine Gruppierung $R^{15} \cdot A$ bilden, in der



Weber

40 R^{16} , R^{17} und R^{18} gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine

45

C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

5

M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

10 A ---O--- , ---S--- , >NR^{19} oder >PR^{19} bedeuten,
mit

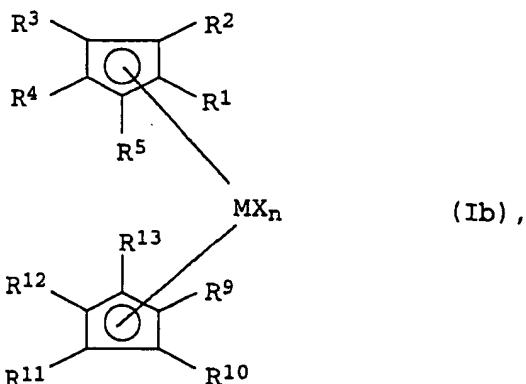
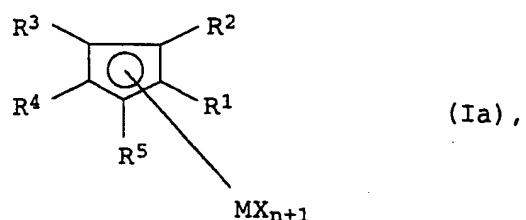
15 R^{19} C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl,
 C_7 - C_{18} -Alkylaryl oder $Si(R^{20})_3$,

20 R^{20} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, das
seinerseits mit C_1 - C_4 -Alkylgruppen substituiert
sein kann oder C_3 - C_{10} -Cycloalkyl

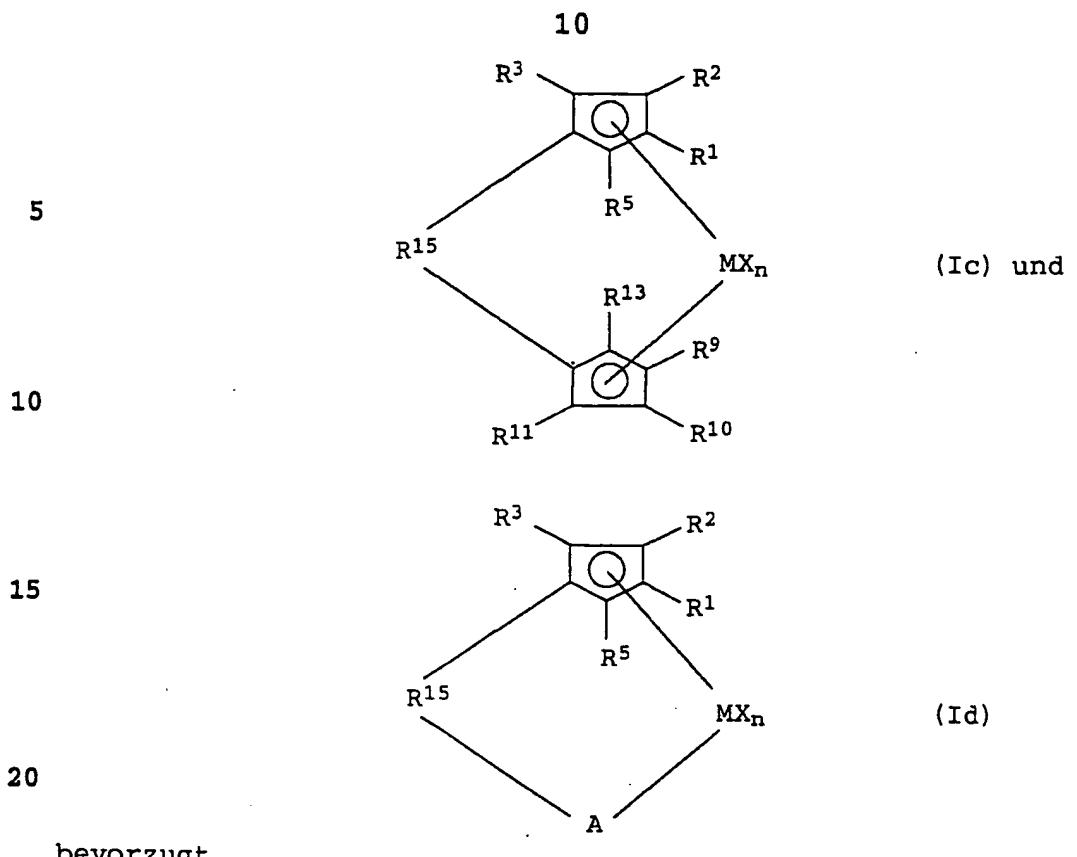
25 oder wobei die Reste R^4 und R^{12} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15}$.
bilden.

Bevorzugt sind die Reste X in der allgemeinen Formel (I) gleich.

30 25 von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (I) sind



45



Von den Verbindungen der Formel (Ia) sind insbesondere diejenigen
25 bevorzugt, in denen

M Titan, Zirkonium oder Hafnium,

X Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

30 n die Zahl 2 und

R¹ bis R⁵ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

35 Von den Verbindungen der Formel (Ib) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium steht,

40 X Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl,

n die Zahl 2,

45 R¹ bis R⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R⁸)₃ und

R⁹ bis R¹³ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Si(R¹⁴)₃ bedeuten.

11

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (Ib) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind u.a.:

5 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und
10 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel (Ic) sind diejenigen besonders geeignet, in denen

15

R¹ und R⁹ gleich sind und für Wasserstoff oder C₁-C₁₀-Alkylgruppen stehen.

R^5 und R^{13} gleich sind und für Wasserstoff, eine Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl- oder tert.-Butylgruppe stehen.

R^3 und R^{11} C_1-C_4 -Alkyl und
 R^2 und R^{10} Wasserstoff bedeuten

25

zwei benachbarte Reste R^2 und R^3 sowie R^{10} und R^{11} gemeinsam für
4 bis 12 C-Atome aufweisende gesättigte oder ungesättigte cycli-
30 sche Gruppen stehen,

M für Titan, Zirkonium oder Hafnium und
40

X für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen

Beispiele für besonders geeignete Komplexverbindungen (Ic) sind
u. a.

45 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid

12

Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 5 Dimethylsiliadiylbis(3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 10 Dimethylsiliadiylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Diethylsiliadiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid,
 Dimethylsiliadiylbis(3-methyl-5-methylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 15 Dimethylsiliadiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadienyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsiliadiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
 20 Methylphenylsiliadiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Methylphenylsiliadiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Diphenylsiliadiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid,
 25 Diphenylsiliadiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
 und Diphenylsiliadiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid
 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Weitere Beispiele für geeignete Komplexverbindungen sind u.a.

30 Dimethylsiliadiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkonium-
 dichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkonium-
 dichlorid,
 35 Dimethylsiliadiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-
 dichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 40 zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsiliadiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid und
 Dimethylsiliadiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 (2-methyl-4[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid
 45 sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

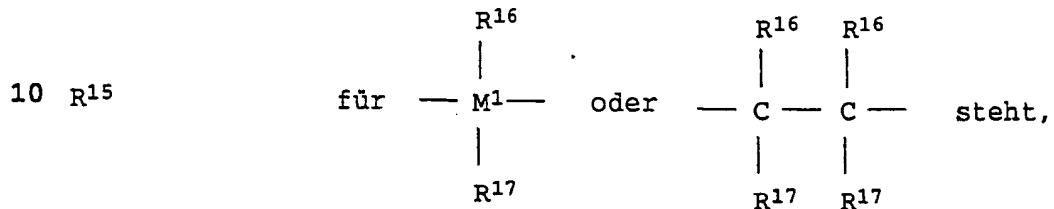
13

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (Id) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

M für Titan oder Zirkonium,

5

X für Chlor, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl stehen,



15

A für — O —, — S —, — NR¹⁹

und

20 R¹ bis R³ und R⁵ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder Si(R⁸)₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

25 Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal, bevorzugt ist.

30

Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

35 Als Komponente A) können auch Mischungen verschiedener Metallocenkomplexe eingesetzt werden.

Weiterhin enthalten die Metallocenkatalysatoren als Komponente B) mindestens eine metalloceniumionenbildende Verbindung.

40

Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind beispielsweise starke, neutrale Lewissäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen.

45

14

Als starke, neutrale Lewissäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



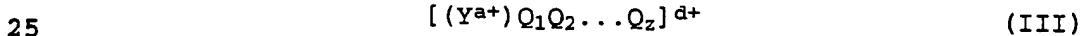
5 bevorzugt, in der

10 M^2 ein Element der III. Hauptgruppe des Periodensystems bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

15 X^1 , X^2 und X^3 für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II), in der X^1 , X^2 und X^3 gleich sind, vorzugsweise Tris(penta-20 fluorphenyl)boran.

Als ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen sind Verbindungen der allgemeinen Formel (III)



geeignet, in denen

30 Y ein Element der I. bis VI. Hauptgruppe oder der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodensystems bedeutet,

35 Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C₁-C₂₈-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C₁-C₁₀-Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C₁-C₂₈-Alkoxy, C₆-C₁₅-Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

40 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

45 d der Differenz $a-z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

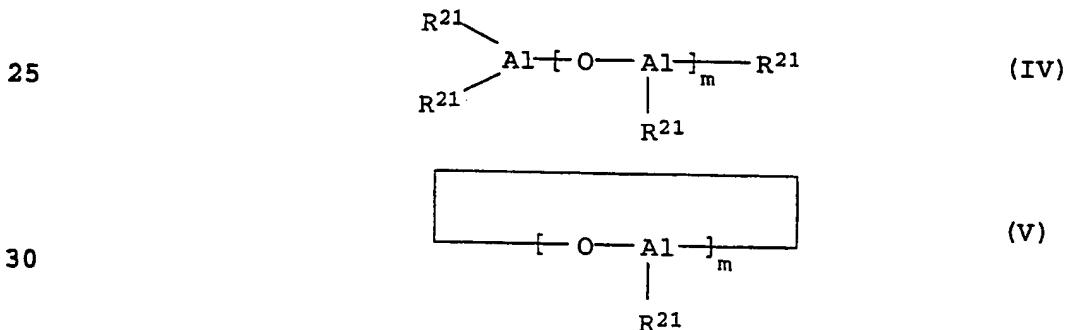
15

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen 5 sie nicht koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen, wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen und vor-10 zugsweise ebenfalls nicht koordinierende Gegenionen sind in der WO 91/09882 genannt, bevorzugtes Kation ist das N,N-Dimethyl-anilinium.

Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen 15 Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Metallocenkomplex A).

Besonders geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindung B) 20 sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V)



wobei R²¹ 35 eine C₁-C₄-Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl- oder Ethylgruppe und m für eine ganze Zahl von 5 bis 30, bevorzugt 10 bis 25 steht.

Die Herstellung dieser oligomeren Alumoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium 40 mit Wasser und ist u.a. in der EP-A 284 708 und der US-A 4 794 096 beschrieben.

In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Alumoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer 45 als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß m als Mittelwert anzusehen ist. Die Alumoxanverbindungen können auch im Gemisch

16

mit anderen Metallalkylen, bevorzugt mit Aluminiumalkylen vorliegen.

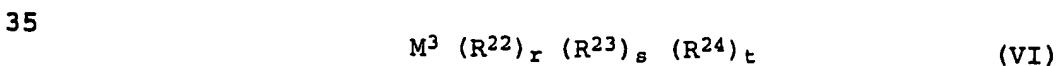
Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Metallocenkomplexe A) 5 und die oligomeren Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den oligomeren Alumoxanverbindungen und dem Übergangsmetall aus den Metallocenkomplexen im Bereich von 10:1 bis 10⁶:1, insbesondere im Bereich 10 von 10:1 bis 10⁴:1, liegt.

Weiterhin können als Komponente B) anstelle der Alumoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (IV) oder (V) Aryloxyalumoxane, wie in der US-A 5 391 793 beschrieben, Aminoalumininoxane, wie in 15 der US-A 5 371 260 beschrieben, Aminoalumininoxanhydrochloride, wie in der EP-A 633 264 beschrieben, Siloxyalumininoxane, wie in der EP-A 621 279 beschrieben, oder Mischungen daraus eingesetzt werden.

20 Geeignete metalloceniumionenbildende Verbindungen B) sind auch die in der WO 99/06414 offenbarten Bor-Aluminium-Verbindungen wie beispielsweise Di-[bis(pentafluorphenylbороxy)]methylalan. Die Bor-Aluminium-Verbindungen können auch abgeschieden auf einen organischen oder anorganischen Träger eingesetzt werden.

25 Vorzugsweise werden sowohl die Metallocenkomplexe A) als auch die metalloceniumionenbildende Verbindungen B) in Lösung eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xybole und Toluol, besonders bevorzugt sind.

30 Geeignete Metallocenkatalysatoren können als weitere Komponente C) zusätzlich noch eine Metallverbindung der allgemeinen Formel (VI)



in der

40 M³ ein Alkali-, ein Erdalkalimetall oder ein Metall der III. Hauptgruppe des Periodensystems, d.h. Bor, Aluminium, Gallium, Indium oder Thallium bedeutet,

45

17

R²²

Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

5 R²³ und R²⁴

Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₅-Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

10 r

eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

15 s und t
15

ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe r+s+t der Wertigkeit von M³ entspricht,

enthalten.

20 Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (VI) sind die-
jenigen bevorzugt, in denenM³

Lithium, Magnesium oder Aluminium bedeutet und

R²³ und R²⁴

für C₁-C₁₀-Alkyl stehen.

25

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (VI) sind n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium, n-Butyl-n-heptyl-Magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium und Trimethylaluminium.

30

Wenn eine Metallverbindung C) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M³ aus Formel (VI) zu Übergangsmetall M aus Formel (I) von 800:1 bis 1:1, insbesondere 500:1 bis 50:1, be-
35 trägt.

Die Metallocenkomplexe A) können auch auf einem Trägermaterial eingesetzt werden.

40 Als Trägermaterialien werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die im allgemeinen einen Teilchendurchmesser im Bereich von 1 bis 300 µm aufweisen, insbesondere von 20 bis 90 µm. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise anorganische Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle 45 der I. oder II. Hauptgruppe des Periodensystems oder Mischungen

dieser Oxide, von denen außer Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat insbesondere Kieselgel bevorzugt ist.

Der Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung 5 von adsorbiertem Wasser unterzogen werden, wobei eine solche Behandlung in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 200°C, vorzugsweise von 100 bis 150°C, durchgeführt wird, oder er kann calciniert werden. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei in der Regel übliche Trocknungsmittel wie Metallal- 10 kyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder $SiCl_4$ zum Einsatz kommen.

Geeignete Träger sind auch feinteilige Polyolefine, beispielsweise feinteiliges Polypropylen.

15 Die Metallocenkatalysatorsysteme können auch mit Ziegler-Katalysatoren in Gegenwart oder in Abwesenheit eines zu polymerisierenden Monomeren gemischt und in der Olefinpolymerisation verwendet werden.

20 Die Katalysatoren können auch, beispielsweise in Suspension oder in bulk-Fahrweise, vorpolymerisiert oder voraktiviert sein.

Die erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen weisen eine Schmelztemperatur T_M auf, die im Bereich von 65°C bis 170°C, bevorzugt im Bereich von 135°C bis 165°C und insbesondere von 140°C bis 160°C liegt.

Unter der Schmelztemperatur T_M ist hierbei die Temperatur zu verstehen, bei der die durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) 30 nach ISO-Norm 3146 durch Aufheizen mit einer Heizgeschwindigkeit von 20°C/min einer vorher aufgeschmolzenen Probe erhaltenen Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufweist. Die DSC-Messung wird dabei üblicherweise so durchgeführt, daß man zu- 35 nächst die Probe mit einer Aufheizrate von 20°C/min bis etwa 40°C über die Schmelztemperatur erwärmt, die Probe dann mit einer Kühlrate von 20°C/min dynamisch kristallisieren läßt und bei einem zweiten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C/min die Schmelztemperatur T_M bestimmt.

40 Die erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, daß sie

45 von 65 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 80 Gew.-% einer Hauptkomponente A,

von 10 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% einer Nebenkomponente B und

5 von 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% einer Nebenkomponente C

aufweisen, wobei sich die Komponenten A, B und C durch ihre Stereospezifität und ihre Molmasse unterscheiden.

10 Zur Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C an der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen führt man erfindungsgemäß eine Fraktionierung mittels TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) durch und mißt dann die Molmassenverteilung aller Fraktionen durch Gelpermeationschromatographie 15 (GPC).

GPC und TREF sind Methoden, mittels denen Polymerproben anhand unterschiedlicher physikalischer Eigenschaften aufgetrennt werden können. Während die GPC Polymerketten aufgrund ihrer Größe fraktioniert, erfolgt die Trennung bei der TREF nach der Kristallierbarkeit der Polymermoleküle. Das Prinzip der "Temperature rising elution fractionation" wurde beispielsweise ausführlich von L. Wild, Advances in Polymer Sciences 98, 1 - 47 (1990) beschrieben. Hierbei wird eine Polymerprobe bei erhöhter Temperatur 20 in einem Lösungsmittel gelöst, wobei die Konzentration der Lösung kleiner als 2 Gew.-% sein sollte. Die Polymerlösung wird nun sehr langsam (ca. 0,1°C/min) abgekühlt. Zuerst fallen dann die Polymermoleküle aus, die sehr gut kristallisieren und später Moleküle mit schlechteren Kristallisationseigenschaften. In dem Lösungsmittel entstehen somit Polymerpartikel, bei denen die Kristallierbarkeit der Moleküle, aus denen sie bestehen, von innen nach außen abnimmt. Nach dem Abkühlen folgt die eigentliche Fraktionierung durch Aufheizen der Polymersuspension. Dabei werden zuerst bei relativ niedriger Temperatur die schlecht kristallisierenden Moleküle, die sich am äußeren Rand der Polymerpartikel 25 befinden, aufgelöst und mit dem Lösungsmittel, in dem sie gelöst sind, abgetrennt. Bei höherer Temperatur folgen die besser kristallisierenden Polymerketten.

40 Als besonders geeignet zur Durchführung einer TREF hat sich die in Fig. 1 schematisch dargestellte Apparatur erwiesen. Diese besteht aus einem temperierbaren Vorratsgefäß (1), einem temperierbaren Elutionsgefäß (2), zwei Thermostaten (3) (beispielsweise Typ HC5 der Fa. Julabo), zwei Temperaturfühlern (4) und einem 45 leistungsfähigen Mischer (5), mit dem die Polymersuspension durchmischt wird. Im unteren Teil des Elutionsgefäßes befindet sich durch ein Drahtnetz abgetrennte Glaswolle (6), die verhin-

20

dert, daß beim Ablassen von Polymerlösungen ungelöste Polymerpartikel ausgetragen werden.

Um die teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen erforschungsgemäß zu charakterisieren, wird zunächst das Polymerisat in Xylol gelöst. Prinzipiell können hierbei alle Xylol-Isomere, Isomerenmischungen oder Isomerenmischungen mit Anteilen von Ethylbenzol verwendet werden, wobei aus wirtschaftlichen Erwägungen Isomermischungen bevorzugt sind. Allerdings ist es vorteilhaft weder reines p-Xylol noch Isomerenmischungen mit einem Anteil an p-Xylol von mehr als etwa 50 Gew.-% einzusetzen, da p-Xylol einen Festpunkt bei etwa 20°C besitzt.

Die Polymerprobe wird zum Lösen beispielsweise zusammen mit dem Lösungsmittel in ein Glasgefäß mit Magnetrührstab und aufgesetztem Rückflußkühler gegeben und das Glasgefäß danach in einem Temperierbad unter Rühren bis zum vollständigen Auflösen des Polymers erhitzt. Die Polymerlösung wird anschließend, z.B. durch Absenken des Glasgefäßes in das vorgeheizte Ölbad eines Thermostaten, mit einer Abkühlrate von 10°C/h bis auf Raumtemperatur gekühlt. Das definierte Abkühlen kann man durch die entsprechende Programmierung eines mit dem Thermostaten verbundenen Programmgebers erreichen. Üblicherweise werden für jede TREF-Analyse 5 g Propylenpolymerisat in 400 ml Xylol gelöst.

25 Die durch das definierte Auskristallisieren entstandene Polymer-suspension wird in das Elutionsgefäßes (2) der in Fig. 1 gezeigten Apparatur überführt, die Temperatur auf $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ erwärmt und die Polymerkristalle bei dieser Temperatur unter heftiger 30 Durchmischung 15 Minuten extrahiert. Die Polymerlösung wird dann abgelassen, während die Kristalle im Extraktor zurückbleiben. Das gelöste Polymer wird vorzugsweise in kaltem Aceton (Temperatur < 0°C) ausgefällt, abfiltriert und 4 bis 5 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet.

35 Anschließend werden 400 ml Xylol, das auf die nächst höhere der Temperaturen 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C und 125°C temperiert ist, den Polymerkristallen im Elutionsgefäß (2) zugegeben. Es wird wiederum 40 15 Minuten bei dieser nächst höheren Temperatur durchmischt. Hierbei gehen die im Temperaturintervall zwischen dieser Elutionstemperatur und der vorhergehenden Elutionstemperatur löslichen Anteile der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in Lösung. Die entstandene Lösung wird dann abgelassen, während 45 die Kristalle im Extraktor zurückbleiben.

Dieses Prozedere wird so lange wiederholt, bis alle Polymerkristalle in Lösung gegangen sind. Bei allen bisher untersuchten Polypropylenen war dies spätestens bei der Temperatur 125°C erreicht.

5

Die gelösten Polymere der einzelnen Fraktionen werden vorzugsweise in kaltem Aceton (Temperatur < 0°C) ausgefällt, abfiltriert und 4 bis 5 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet.

10 Da bei der Fraktionierung einer Polymerisat-Zusammensetzung immer gewisse, wenn auch geringfügige Verluste auftreten, ist in der Regel die Summe der Mengen der Fraktionen niedriger als die eingewogene Menge an Polymerisat. Solange mindestens 96 Gew.-% der eingewogene Menge des Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in 15 den Fraktionen wiedergefunden wird, ist dies unbeachtlich. Sollte der Verlust jedoch höher sein, muß die Fraktionierung wiederholt werden.

Weiterhin ist es nicht möglich, mit extrem kleinen Probemengen 20 zuverlässig die Molmassenverteilung zu bestimmen. Um Fehler zu minimieren, ist die weitere Auswertung deshalb so durchzuführen, daß nur solche Fraktionen bei der Berechnung der Komponenten A, B und C berücksichtigt werden, deren Massenanteil an der eingewogenen Polymerprobe mindestens 1 Gew.-% beträgt. Von diesen Fraktionen wird die Molmassenverteilung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) in 1,2,4-Trichlorbenzol bei 145°C bestimmt, wobei die Kalibrierung der GPC mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10⁷ g/mol erfolgt.

30 Entsprechend der Temperatur, bei der die jeweilige Fraktion eluiert wurde, d.h. der Temperatur bei der die Polymerketten entsprechend der des Temperaturfolge 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C in Lösung gegangen sind, und der mittleren Molmasse M_n (Zahlenmittel) der jeweilige 35 Fraktion lassen sich die Fraktionen nun den einzelnen Komponenten A, B und C zuordnen.

Die Hauptkomponente A wird von allen zu berücksichtigenden Fraktionen gebildet, die bei einer Temperatur oberhalb von 40 $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $\geq 120\ 000$ g/mol aufweisen.

Die Nebenkomponente B wird von der Fraktion gebildet, die bei der Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert wird. Wenn der Anteil der bei der 45 Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluierten Fraktion an der gesamten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kleiner 1 Gew.-% ist, ist somit

der Anteil der Nebenkomponente B entsprechend der oben gegebenen Definition der zu berücksichtigenden Fraktionen gleich 0 Gew.-%.

Die Nebenkomponente C wird von allen zu berücksichtigenden Fraktionen gebildet, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $< 120\,000\text{ g/mol}$ aufweisen.

Bedingt durch die Verluste bei der TREF und dadurch, daß Fraktionen, die einem Anteil an der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung von weniger als 1 Gew.-% haben, nicht weiter berücksichtigt werden, ist die Summe der experimentell erhaltene Mengen an Komponenten A, B und C geringer als die bei der Fraktionierung eingewogene Menge an Polymerisat, auf die bezogen wird. Da die Anteile der Komponenten A, B und C üblicherweise in Gew.-% angeben werden, ergibt sich somit für die Summe der Anteile der Komponenten A, B und C eine Differenz zu 100 Gew.-%, die man als Z bezeichnen und entsprechend der Formel

$$20 \quad Z = 100 \text{ Gew.-\%} - (A + B + C)$$

quantifizieren kann, wobei A, B und C das Verhältnis der gefundenen Mengen der Komponenten A, B und C zu der eingewogenen Menge der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in Gew.-% bedeutet und Z ebenfalls in Gew.-% angegeben wird.

Überraschenderweise lassen sich gerade die teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen, bei denen mindestens 20 Gew.-% der Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden, besonders gut zu BOPP-Folien verarbeiten und besitzen ein besonders breites Verarbeitungsfenster, die die erfindungsgemäßen Anteile der Komponenten A, B und C aufweisen. Zur Deutung der guten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen kann man 35 annehmen, daß insbesondere ein hoher Gehalt an Hauptkomponente A eine hohe Steifigkeit der Folien bewirkt. Der Gehalt an Nebenkomponente B beeinflußt die Geschwindigkeit der Verarbeitung und der Gehalt an Nebenkomponente C ist für ein breites Temperaturfenster verantwortlich.

40 Wesentlich für die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung ist deren Anteil an den Komponenten A, B und C. Bedingt durch die chemische Natur der erfindungsgemäß zur Herstellung der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eingesetzten Metallocenkatalysatoren handelt es sich bei der Zusammensetzung üblicherweise um eine Mischung aus unter unterschiedlichen Polymerisationsbedingungen hergestellten Polymerisaten. Das

Verfahren, nach dem diese Mischung hergestellt wurde, ist an sich nicht kritisch.

Beispielsweise ist es möglich, zwei oder mehrere Ausgangspolymerisate getrennt zu polymerisieren und diese dann mit geeigneten Mischeinrichtungen wie Schnecken- oder Scheibenextrudern, Knetern oder Walzwerken zu mischen.

Vorzugsweise werden die Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen jedoch nicht getrennt polymerisiert. Eine Möglichkeit besteht dann darin, daß eine Mischung von zwei oder mehreren verschiedenen Metallocenen eingesetzt wird, die unter den eingestellten Polymerisationsbedingungen unterschiedliche Polypropylene liefern. In der Regel bildet dann ein Metallocen die Komponente A und ein anderes die Komponenten B und C oder ein Metallocen bildet die Komponente A, ein anderes die Komponente B und ein weiteres die Komponente C. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, nur einen Katalysator zu verwenden, jedoch unter so unterschiedlichen Bedingungen in verschiedenen Reaktoren, beispielsweise einer Reaktorkaskade, zu polymerisieren, daß letztendlich die gewünschte Zusammensetzung resultiert.

Die Herstellung der Bestandteile der erfindungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung oder der gesamten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension oder in der Gasphase in den üblichen, für die Polymerisation von Propylen verwendeten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich, ein- oder mehrstufig erfolgen. In der Regel werden die Polymerisationen bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150°C und Drücken im Bereich von 1 bis 100 bar mit mittleren Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Stunden durchgeführt. Bevorzugt sind dabei Temperaturen von 60 bis 90°C, Drücke von 20 bis 35 bar und mittlere Verweilzeiten von 0,5 bis 3 Stunden.

Die erfindungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung weist vorzugsweise Molmassen (Gewichtsmittel M_w) zwischen 20 000 und 900 000 g/mol auf. Ihre Schmelze-Fließraten, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg nach ISO 1133, liegen im Bereich von 0,1 bis 100 g/10 min, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 50 g/10 min und insbesondere im Bereich von 1 bis 12 g/10 min.

Üblicherweise werden der erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung vor der Anwendung übliche Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Nukleierungsmittel, Antistatika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente oder Flammenschutzmittel in üblichen Mengen zugesetzt. In

der Regel werden diese bei der Granulierung des pulverförmig anfallenden Polymerisationsprodukts in das Polymerisat eingearbeitet.

5 Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Säurefänger wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthält die erfundungsgemäße Propylenpolymerisat-
10 Zusammensetzung einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis zu 2 Gew.-%.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide
15 oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in Konzentrationen bis 2 Gew-% eingesetzt werden.

Als Füllstoffe für die Propylenpolymerisat-Zusammensetzung kommen z.B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei hier Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden können.
20

Geeignete Nukleierungsmittel sind beispielsweise anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat, Dibenzylidensorbitol oder dessen C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylenbis(4,6,-di-tert.-butylphenyl)phosphat. Der Gehalt der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung an Nukleierungsmitteln beträgt in der
30 Regel bis 5 Gew.-%.

Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4th Edition, Hansa Publishers, Munich, 1993 beschrieben.
35

Die erfundungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung zeichnet sich durch einen nur sehr geringen Anteil an löslichen Anteilen, eine gute Barrierefunktion, hohe Steifigkeit, Zähigkeit und Transparenz sowie eine gute Verarbeitbarkeit zu
40 biaxial gereckten Polypropylen-Folien aus. Aufgrund dieser guten anwendungstechnischen Eigenschaften eignet sich die erfundungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung vor allem zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.

45 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind aus der erfundungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung hergestellte biaxial gereckte Folien mit einem Reckverhältnis von min-

destens 1:3 in der Längsrichtung und von mindestens 1:5 in der Querrichtung.

Die Herstellung der biaxial gereckten Folien kann durch Schmelze-
5 extrusion der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung erfolgen, wobei die ausgetragene Schmelze zunächst auf eine Temperatur von 100 bis 200°C abgekühlt wird, um sie zu verfestigen, und der verfestigte Film dann in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 80 bis 150°C mit einem Reckverhältnis von mindestens 1:3 und in der
10 Querrichtung bei einer Temperatur von 120 bis 170°C mit einem Reckverhältnis von mindestens 1:5 gereckt wird.

Hierzu schmilzt man die teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen bei Temperaturen von beispielsweise 220 bis 300°C,
15 bevorzugt von 240 bis 280°C, in einem Extruder auf, wobei im Extruder weitere Additive oder Polymerisate zugegeben werden können, und extrudiert die Schmelze durch eine Flachdüse oder eine ringförmige Düse.

20 Zur Verfestigung wird die erhaltene Folie dann abgekühlt. Bei einer Extrusion durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) erfolgt die Kühlung in der Regel durch eine oder mehrere Abzugswalzen, die eine Oberflächentemperatur von beispielsweise 10 bis 100°C, vorzugsweise 15 bis 70°C, haben. Bei Einsatz einer ringförmigen Düse
25 wird zum Kühlen des Folienschlauchs meist Luft oder Wasser mit einer Temperatur von 0 bis 40°C eingesetzt.

Die erhaltene Folie wird anschließend längs und quer zur Extrusionsrichtung gereckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Die Reihenfolge des Reckens ist nicht kritisch. Bei
30 der Breitschlitzextrusion wird in der Regel zunächst die Längsreckung mit Hilfe von mehreren, entsprechend dem angestrebten Reckverhältnis unterschiedlich schnell laufenden Walzenpaaren durchgeführt. Anschließend erfolgt die Querreckung mittels einer
35 entsprechenden Klappenvorrichtung. Ebenso kann die Längs- und Querreckung mittels einer geeigneten Klappenvorrichtung simultan erfolgen. Beim Einsatz einer ringförmigen Düse erfolgt das Recken in der Regel simultan in beide Richtungen durch Einblasen von Gas in den Folienschlauch.

40

Vor dem Recken ist es möglich, die Folie auf eine Temperatur von beispielsweise 60 bis 110°C vorzuheizen. Vorzugsweise erfolgt die Längsreckung bei einer Temperatur von 80 bis 150°C, insbesondere 100 bis 130°C, und die Querreckung bei einer Temperatur von
45 120 bis 190°C, insbesondere 135 bis 180°C. Das Längsreckverhältnis beträgt in der Regel mindestens 1:3, vorzugsweise von 1:4 bis 1:7 und insbesondere von 1:4,5 bis 1:5,5. Das Querreckverhältnis be-

trägt in der Regel mindestens 1:5, vorzugsweise von 1:6 bis 1:12 und insbesondere von 1:7 bis 1:10.

An die biaxiale Reckung kann sich eine Wärmebehandlung zur Ther-
5 mofixierung anschließen, bei der die Folie etwa 0,1 bis 10 s bei einer Temperatur von 100 bis 160°C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise von einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.

10 Während oder nach der Herstellung der BOPP-Folie können eine oder beide Oberflächen nach einer der bekannten Methoden corona- oder flammbehandelt werden oder bei Bedarf mit einem Metall wie Aluminium bedampft werden.

15 Es ist auch möglich, daß die erfindungsgemäße teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nur eine oder nur einige Schichten einer mehrschichtig aufgebauten biaxial gereckten Folien bilden.

20 Die aus der erfindungsgemäßen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung hergestellten biaxial gereckten Folien sind insbesondere hervorragend in der Steifigkeit, der Barrierefunktion und der Transparenz.

25 Beispiele

Zur Charakterisierung der Proben wurden folgende Prüfungen durchgeführt:

30 Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers:

Zur Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers des Kieselgels wurde durch Coulter-Counter-Analyse nach ASTM Standard D 4438 die Korngrößenverteilung der Kieselgelpartikel ermittelt
35 und daraus der volumenbezogene Mittelwert (Medianwert) berechnet.

Bestimmung des Porenvolumens:

40 Durch Quecksilber-Porosimetrie nach DIN 66133

Bestimmung der spezifischen Oberfläche:

Durch Stickstoff-Adsorption nach DIN 66131

45

BEST AVAILABLE COPY

Bestimmung des Ethylen-Gehalts:

Der Ethylen-Gehalt wurden durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie an Polymergranulat bestimmt.

5

Bestimmung des Schmelze-Fließrate (MFR):

nach ISO-Norm 1133, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg.

10

Bestimmung von T_M :

Die Schmelztemperatur T_M wurde durch DSC-Messung nach ISO-Norm 3146 mit einem ersten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute bis 200°C, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 20°C pro Minute bis 25°C und einem zweiten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 20°C pro Minute wiederum bis 200°C ermittelt. Die Schmelztemperatur T_M ist dann die Temperatur, bei der die beim zweiten Aufheizen gemessene Kurve der Enthalpie gegen die Temperatur das Maximum aufweist.

Fraktionierung durch TREF:

25 Als Lösungsmittel wurde ein technisches Xylol mit weniger als 0,1 Gew.-% nichtflüchtiger Anteile verwendet, dem zur Stabilisierung 5 Gramm pro Liter 2,6-Di-tert.butyl-4-methylphenol zugesetzt wurde. Für jede Fraktionierung wurden 5 g der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in 400 ml siedendem Xylol 30 gelöst und die Lösung dann linear mit einer Kühlrate von 10°C/h auf 25°C abgekühlt, wobei der Großteil des Polymerisats ausfiel.

35 Die Kristallsuspension wurde in die in Fig. 1 gezeigte, 500 ml fassende, temperierbare Extraktionsapparatur überführt und auf auf die erste Elutionstemperatur, d.h. die Temperatur $(T_M/2)+7,5^\circ\text{C}$, erwärmt. Vor der Messung wurde die gesamte Apparatur mit Stickstoff gespült. Während der Extraktion blieb der Gasraum oberhalb der Extraktionsflüssigkeiten mit Stickstoff überschichtet. Die Polypropylenkristalle wurden bei dieser Temperatur unter heftiger Durchmischung 15 Minuten extrahiert. Anschließend wurde die Polymerlösung abgelassen, während die Polypropylenkristalle im Extraktor zurückblieben. Das gelöste Polymer wurde in kaltem Aceton (Temperatur < 0°C) 45 ausgefällt, abfiltriert und 4 bis 5 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet.

Der Extraktor wurde nun auf die nächste Elutionstemperatur der Temperaturfolge 70°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C erwärmt und es wurden 400 ml Xylool der selben Temperatur hinzugegeben. Es wurde wiederum 5 15 Minuten unter heftiger Durchmischung extrahiert, die Polymerlösung abgelassen, das gelöste Polymer in kaltem Aceton ausgefällt, abfiltriert und getrocknet. Diese Schritte wurden so lange wiederholt, bis sich das gesamte Propylenhomopolymerisat gelöst hatte.

10 Die errechneten Anteile der TREF-Fraktionen beschreiben den Anteil, der sich bei der Extraktion bei der angegebenen Temperatur gelöst hat. Die Gew.-%-Angaben beziehen sich hierbei auf die Einwaage von 5 g, d.h. bedingt durch Wäge- und 15 Filtrationsverluste ergibt die Summe der Fraktionen jeweils nicht ganz 100 Gew-%.

Gelpermeationschromatographie (GPC) :

20 Die Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 145°C wurde bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol durchgeführt, wobei eine GPC-Apparatur 150C der Fa. Waters zum Einsatz kam. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software Win-GPC der Fa. HS-Entwicklungsgesellschaft für wissenschaftliche Hard- und Software mbH, Ober-Hilbersheim. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte mittels Polypropylenstandards mit Molmassen von 100 bis 10⁷ g/mol.

25 Es wurden Massenmittel (M_w) und Zahlenmittel (M_n) der Molmassen der Polymerisate bestimmt. Der Q-Wert ist das Verhältnis 30 von Massenmittel (M_w) zu Zahlenmittel (M_n).

Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C:

35 Mit der zu untersuchenden Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine TREF-Analyse durchgeführt. Bei der weiteren Auswertung wurden alle diejenigen Fraktionen berücksichtigt, deren Massenanteil mehr als 1 Gew.-% betrug. Von allen zu berücksichtigenden Fraktionen wurde die Molmassenverteilung 40 mittels GPC bestimmt.

Der Massanteil der Nebenkomponente B ist der Massanteil der Fraktion, die bei der ersten Elutionstemperatur, d.h. der Temperatur ($T_M/2$)+7,5°C, erhalten wurde.

Der Masseanteil der Hauptkomponente A ist der Masseanteil aller bei höheren Elutionstemperaturen erhaltenen Fraktionen, deren mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $\geq 120\ 000$ g/mol war.

5

Die bei höheren Temperaturen als $(T_M/2) + 7,5^\circ\text{C}$ erhaltenen Fraktionen mit einer mittleren Molmasse M_n (Zahlenmittel) $< 120\ 000$ g/mol bilden zusammen die Nebenkomponente C.

10

Die Differenz Z quantifiziert gemäß der Formel

$$Z = 100 \text{ Gew.-%} - (A + B + C)$$

15

die Anteile der eingewogenen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, die aufgrund der Verluste bei der TREF oder der zu geringen Mengen einzelner Fraktionen nicht bei der Berechnung der Komponenten A, B und C berücksichtigt wurden.

20 Bestimmung des Verarbeitungsfensters:

25

Während der Herstellung der BOPP-Folien wurde durch Variation der Recktemperatur der Temperaturbereich festgestellt, innerhalb dem es möglich ist, BOPP-Folien zu erhalten. Dieser Temperaturbereich ist dadurch begrenzt, daß bei höheren Temperaturen aufgrund von Schmelzen der Film reißt und bei niedrigen Temperaturen aufgrund von Inhomogenitäten wegen unvollständigem Aufschmelzen der Film reißt oder der Film so fest ist, daß er aus der Verstreckvorrichtung rutscht.

30

Es wurde so vorgegangen, daß mit einer Verarbeitungstemperatur, bei der ein stabiler Lauf gewährleistet war, begonnen wurde. Dann wurde die Recktemperatur in Schritten von 2°C angehoben bis der Film riß. Dabei wurde die nächste Temperatur dann eingestellt, wenn bei einer Temperatur 1000 m Folie ohne Riß produziert werden konnten. Anschließend wurde wiederum mit der Ausgangstemperatur begonnen und die Recktemperatur in Schritten von 2°C abgesenkt bis der Film erneut riß oder aus der Verstreckvorrichtung rutschte.

40

Bestimmung des Elastizitätsmoduls (Zug-E-Modul):

Aus biaxial gereckten Folien wurden in Längs- und in Querrichtung Streifen mit 15 mm Breite geschnitten, an denen nach ISO-Norm 527-2 bei 23°C Meßtemperatur der Zug-E-Modul bestimmt wurde.

Die Bestimmung der Trübung (Haze):

Nach ASTM D-1003.

5 Die Bestimmung der Wasserdampfbarriereeigenschaften

Messung der H₂O-Permeabilität nach DIN 53122.

Die Bestimmung der Sauerstoffbarriereeigenschaften

10

Messung der O₂-Permeabilität nach ASTM D3985-81.

Beispiel 1

15 a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

4000 g feinteiliges, sphärisches Kieselgel (SiO₂) mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 50 µm, einem Porenvolumen von 1,56 cm³/g, einer spezifischen Oberfläche von 310 m²/g, 20 das zuvor 8 Stunden bei 130 °C und 10 mbar getrocknet wurde, wurde in 20 Liter Heptan suspendiert und mit 8 Liter einer 2 M Lösung von Triisobutylaluminum in Heptan versetzt. Die Zugabe erfolgte so langsam, daß die Temperatur der Suspension stets unterhalb von 40°C verblieb. Anschließend rührte man 25 2 Stunden, ließ die Suspension absitzen und hob die überstehende Lösung ab. Der Feststoff wurde mit 20 Liter Toluol suspendiert und kurz aufgerührt. Dann ließ man die Suspension wieder absitzen und hob die überstehende Lösung ab. Dieser Vorgang wurde noch zwei mal wiederholt. Der desaktivierte 30 Träger wurde zuletzt in 20 Liter Toluol suspendiert, mit 256,6 g (80 µmol/g SiO₂) N,N-dimethylaniliniumtetrakis(penta-fluorophenyl)borat versetzt und auf 85°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde die Suspension 30 Minuten gerührt. Danach gab man 50,3 g (20 µmol/g SiO₂) rac-Dimethylsilanilyl- 35 bis(2-methyl-4-phenyldienyl)zirkoniumdichlorid zu. Es wurde dann weitere 90 Minuten bei 85°C gerührt. Hierbei veränderte sich die Farbe der Suspension zunächst von weiß nach türkis und dann nach schwarz-violett. Anschließend wurde der Katalysator am Vakuum bei 85°C getrocknet.

40 Es wurden ca. 5000 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das 0,15 Gew.-% Zr, 3,2 Gew.-% Al und 36 Gew.-% Si enthielt.

b) Polymerisation

5 Die Polymerisation wurde in einer Kaskade aus zwei hintereinander geschalteten vertikal gerührten Gasphasenreaktoren mit einem Nutzvolumen von jeweils 200 l durchgeführt. Beide Reaktoren enthielten ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat.

10 In den ersten Gasphasenreaktor wurde gasförmiges Propylen eingeleitet und bei 28 bar und 80°C kontinuierlich polymerisiert. Als Katalysator wurde der in Beispiel 1 a) erhaltenen Feststoff verwendet, wobei die zudosierte Menge an Katalysatorfeststoff so bemessen wurde, daß ein mittlerer Ausstoß der Kaskade von 25 kg Polypropylen pro Stunde aufrecht erhalten wurde. Ebenfalls in den Reaktor dosiert wurden 30 ml 15 einer 2 M Lösung von Triisobutylaluminium in Heptan und 40 g pro Stunde einer 1 Gew.-%igen Lösung von Atmer® 163 (Fa. ICI) in Heptan.

20 Das im ersten Gasphasenreaktor erhaltene Propylenhomopolymerisat wurde zusammen mit noch aktiven Katalysatorbestandteilen in den zweiten Gasphasenreaktor übergeführt. Dort wurde bei 15 bar und 65°C kontinuierlich ein Gemisch aus Propylen und Ethylen hinzupolymerisiert. Das Partialdruckverhältnis Propylen zu Ethylen betrug 12 : 1. Eine stationäre Konzentration der eingesetzten Monomere im Gasraum wurde dadurch eingestellt, daß man in Abständen von fünf Minuten die Gaszusammensetzung mittels eines Gaschromatographen bestimmte und durch Nachführen der benötigten Monomermengen regelte. Das 25 Verhältnis des Gewichts der in der ersten Polymerisationsstufe umgesetzten Monomere zum dem der in der zweiten Stufe umgesetzten Monomere betrug 4 : 1.

30

35 Die Katalysatorproduktivität betrug 5000 g Polypropylen pro Gramm eingesetztem Katalysatorfeststoff.

40 Bei der Granulierung wurde eine für Propylenpolymerisate übliche Stabilisierung auf Basis von Tetrakis[methylen-(3,5-di-tert.-butylhydroxyhydrocinnamat)]methan und Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit eingearbeitet. Die erhaltene Propylenpolymerisat-Zusammensetzung besaß eine Schmelztemperatur von 154°C, eine Schmelze-Fließrate von 2,7 g/10 min und enthielt 1,9 Gew.-% Ethylen. Die GPC ergab M_w 350000 g/mol, M_n 95000 g/mol und Q (= M_w/M_n) 3,7. Durch TREF 45 wurde sie in die in Tabelle 1 wiedergegebenen Fraktionen zer-

legt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 98,7 Gew.-%.

Tabelle 1

	Frak- tion	Elutions- temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Mol- masse der Frak- tion (Zahlenmittel M_n) [g/mol]
5	1	84,5	13,1	36500
10	2	85	1,3	74800
15	3	90	11,7	105100
20	4	94	34,3	146300
25	5	98	9,9	147900
30	6	102	28,4	211000

20 Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^{\circ}\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung $84,5^{\circ}\text{C}$ betrug, wurde die erste Fraktion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktionen 2 und 3 bei den Temperaturen 85 und 90°C entsprechen der Komponente C und die Fraktionen 4 - 6 bei den Temperaturen 94 , 98 und 102°C der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusammensetzung aus

Hauptkomponente A: 72,6 Gew.-%
Nebenkomponente B: 13,1 Gew.-% und
Nebenkomponente C: 13,0 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,3 Gew.-%.

c) Herstellung einer BOPP-Folie

35 Aus der erhaltenen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine biaxial gereckten Folie mit ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ Dicke hergestellt. Die Herstellung erfolgte mit einer Pilotanlage der Fa. Brückner Maschinenbau mit einer 40 30 cm -Breitschlitzdüse. Es wurde mit einem Durchsatz von 150 kg/h gearbeitet. Die extrudierte Folie wurde auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt und die verfestigte Folie in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 116°C und einem Reckverhältnis von $4,5:1$ und in der Querrichtung bei einer 45 Temperatur von 157°C und einem Reckverhältnis von $8:1$ ge-

rekt. Die Eigenschaften der hergestellten biaxial gereckten Folie können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden.

Vergleichsbeispiel A

5

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

Es wurde der in Beispiel 1 a) hergestellte Katalysatorfeststoff verwendet.

10

b) Polymerisation

Mit dem in Beispiel 1 a) hergestellten Katalysatorfeststoff wurde im ersten Reaktor der auch in Beispiel 1 b) verwendeten Reaktorkaskade unter identischen Reaktionsbedingungen ein Propylenhomopolymerisat hergestellt. Das im ersten Gasphasenreaktor erhaltene Produkt wurde direkt ausgetragen.

Das erhaltene Polymerisat wurde so wie in Beispiel 1 b) stabilisiert und besaß eine Schmelztemperatur von 155°C und eine Schmelze-Fließrate von 1,7 g/10 min. Die GPC ergab M_w 500000 g/mol, M_n 250000 g/mol und Q ($= M_w/M_n$) 2,0. Durch TREF wurde es in die in Tabelle 2 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, lag bei 99,4 Gew-%.

Tabelle 2

	Fraktion	Elutions-temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Molmasse der Fraktion (Zahlenmittel M_n) [g/mol]
30	1	85	0,6	-
35	2	90	5,8	137400
	3	94	3,4	131300
	4	98	5,5	140100
40	5	102	75,0	284400
	6	107	9,1	196800

Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^{\circ}\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung 85°C betrug, wurde die erste Fraktion bei 85°C eluiert. Da der Massenanteil dieser Fraktion kleiner als 1 Gew.-% war, lag der Gehalt an Komponente B definitionsgemäß bei 0 Gew.-%. Die Fraktionen 2 - 6 bei den Temperaturen bei 90, 94, 98, 102 und 107°C sind jeweils der Komponente A

zuzuordnen und somit ergibt sich für die Komponente C ebenfalls 0 Gew.-%. Man erhielt also

5 Hauptkomponente A: 98,8 Gew.-%
 Nebenkomponente B: 0 Gew.-% und
 Nebenkomponente C: 0 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,2 Gew.-%.

10 c) Herstellung einer BOPP-Folie

Aus der erhaltenen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine biaxial gereckten Folie mit ca. 20 µm Dicke hergestellt. Die Herstellung erfolgte mit einer Pilotanlage der Fa. Brückner Maschinenbau mit einer 30 cm-Breitschlitzdüse. Es wurde mit einem Durchsatz von 150 kg/h gearbeitet. Die extrudierte Folie wurde auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt und die verfestigte Folie in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 116°C und einem Reckverhältnis von 4,5:1 und in der Querrichtung bei einer Temperatur von 157°C und einem Reckverhältnis von 8:1 gereckt. Die Eigenschaften der hergestellten biaxial gereckten Folie können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden.

25 Beispiel 2

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

30 Das in Beispiel 1 a) beschriebene Vorgehen wurde unter gleichen Bedingungen wiederholt. Allerdings wurde anstelle des in Beispiel 1 a) eingesetzten rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid eine Suspension von 35,2 g (14 μ mol/g SiO₂) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid und 11,3 g (6 μ mol/g SiO₂) rac-
35 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid in 1 Liter Toluol verwendet. Das molare Verhältnis der Metallocene betrug also 70:30.

40 Es wurden ca. 5000 g eines frei fließenden Pulvers erhalten,
das 0,14 Gew.-% Zr, 3,3 Gew.-% Al und 36 Gew.-% Si enthielt.

b) Polymerisation

45 In einem kontinuierlich betriebenen, vertikal gerührten Gasphasenreaktor mit einem Nutzvolumen von 200 l, der ein gerührtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat enthielt, wurde unter Verwendung des in Beispiel 2 a) beschriebenen Katalysa-

torfeststoffs bei einer Temperatur von 80°C und unter einem Druck von 28 bar eine Monomermisschung aus Propylen und Ethylen polymerisiert. Eine stationäre Konzentration der eingesetzten Monomere im Gasraum wurde dadurch eingestellt, daß man in Abständen von fünf Minuten die Gaszusammensetzung mittels eines Gaschromatographen bestimmte und durch Nachführen der benötigten Monomer Mengen regelte. Die zudosierte Menge an Katalysatorfeststoff wurde so bemessen, daß ein mittlerer Ausstoß von 20 kg Polypropylen pro Stunde aufrecht erhalten wurde. Ebenfalls in den Reaktor dosiert wurden 30 ml einer 2 M Lösung von Triisobutylaluminum in Heptan und 40 g pro Stunde einer 1 Gew.-%igen Lösung von Atmer® 163 (Fa. ICI) in Heptan.

15 Die Katalysatorproduktivität betrug 5000 g Polypropylen pro Gramm eingesetztem Katalysatorfeststoff.

Das erhaltene Polymerisat wurde so wie in Beispiel 1 b) stabilisiert und besaß eine Schmelztemperatur von 153,8°C, eine Schmelze-Fließrate von 1,7 g/10 min und enthielt 1,9 Gew.% Ethylen. Die GPC ergab M_w 560000 g/mol, M_n 160000 g/mol und Q ($= M_w/M_n$) 3,5. Durch TREF wurde es in die in Tabelle 3 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 98,9 Gew-%.

Tabelle 3

Frak-	Elutions-	Massenanteil	mittlere Mol-
tion	temperatur	[Gew.-%]	masse der Frak-
	[°C]		tion
30	1	84,4	41000
	2	85	41500
35	3	90	155700
	4	94	149800
	5	98	149200
	6	102	187900

40 Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^{\circ}\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung 84,4°C betrug, wurde die erste Fraktion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktion 2 bei der Temperatur 85°C entspricht der Komponente C und die Fraktionen 3 - 6 bei den Temperaturen bei 90, 94, 98 und 102°C ent-

36

sprechen der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusammensetzung aus

5 Hauptkomponente A: 76,9 Gew.-%
 Nebenkomponente B: 20,4 Gew.-% und
 Nebenkomponente C: 1,6 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,1 Gew.-%.

10 c) Herstellung einer BOPP-Folie

Aus der erhaltenen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine biaxial gereckten Folie mit ca. 20 µm Dicke hergestellt. Die Herstellung erfolgte mit einer Pilotanlage der Fa. Brückner Maschinenbau mit einer 30 cm-Breitschlitzdüse. Es wurde mit einem Durchsatz von 150 kg/h gearbeitet. Die extrudierte Folie wurde auf eine Temperatur von 20°C abgekühlt und die verfestigte Folie in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 116°C und einem Reckverhältnis von 4,5:1 und in der Querrichtung bei einer Temperatur von 157°C und einem Reckverhältnis von 8:1 gereckt. Die Eigenschaften der hergestellten biaxial gereckten Folie können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden.

25 Vergleichsbeispiel B

a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

30 Das in Beispiel 2 a) beschriebene Vorgehen wurde unter gleichen Bedingungen wiederholt. Allerdings wurde eine Suspension von 25,1 g (10 $\mu\text{mol/g}$ SiO_2) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid und 18,8 g (10 $\mu\text{mol/g}$ SiO_2) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid in 1 Liter Toluol eingesetzt, d.h. das
35 molare Verhältnis der Metallocene betrug 50:50.

Es wurden ca. 5000 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das 0,15 Gew.-% Zr, 3,3 Gew.-% Al und 36 Gew.-% Si enthielt.

40 b) Polymerisation

Die Polymerisation erfolgte in der in Beispiel 1 b) eingesetzten Reaktorkaskade unter den gleichen Bedingungen. Es wurde allerdings der in Beispiel B a) hergestellte Katalysatorfeststoff eingesetzt.

Das erhaltene Polymerisat wurde so wie in Beispiel 1 b) stabilisiert und besaß eine Schmelztemperatur von 146°C, eine Schmelze-Fließrate von 5,7 g/10 min und enthielt 3,1 Gew.-% Ethylen. Die GPC ergab M_w 250000 g/mol, M_n 111000 g/mol und Q ($= M_w/M_n$) 2,3. Durch TREF wurde es in die in Tabelle 4 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 99,0 Gew.-%.

10 Tabelle 4

Fraktion	Elutions-temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Molmasse der Fraktion (Zahlenmittel M_n) [g/mol]
1	80,5	48,0	43500
2	85	12,0	62000
3	90	4,0	88500
4	94	6,8	101600
5	98	12,7	189000
6	102	15,5	180500

25

Da die Temperatur $(T_m/2)+7,5^\circ\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung 80,5°C betrug, wurde die erste Fraktion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktionen 2 - 4 bei den Temperaturen 85, 90 und 94°C entsprechen der Komponente C und die Fraktionen 5 und 6 bei den Temperaturen 98 und 102°C der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusammensetzung aus

35 Hauptkomponente A: 28,2 Gew.-%
 Nebenkomponente B: 48,0 Gew.-% und
 Nebenkomponente C: 22,8 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,0 Gew.-%.

40 c) Herstellung einer BOPP-Folie

Aus der erhaltenen teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung wurde eine biaxial gereckten Folie mit ca. 20 μm Dicke hergestellt. Die Herstellung erfolgte mit einer Pilotanlage der Fa. Brückner Maschinenbau mit einer 30 cm-Breitschlitzdüse. Es wurde mit einem Durchsatz von 150 kg/h gearbeitet. Die extrudierte Folie wurde auf eine

Temperatur von 20°C abgekühlt und die verfestigte Folie in der Längsrichtung bei einer Temperatur von 116°C und einem Reckverhältnis von 4,5:1 und in der Querrichtung bei einer Temperatur von 150°C und einem Reckverhältnis von 8:1 ge-
5 reckt. Die Eigenschaften der hergestellten biaxial gereckten Folie können der nachfolgenden Tabelle 7 entnommen werden.

Vergleichsbeispiel C

10 a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

Es wurde der in Vergleichsbeispiel B a) hergestellte Kataly-
satorfeststoff eingesetzt.

15 b) Polymerisation

Die Polymerisation erfolgte in dem in Beispiel 2 b) einge-
setzten Reaktor unter den gleichen Bedingungen. Es wurde
allerdings der in Beispiel B a) hergestellte Katalysatorfest-
20 stoff eingesetzt.

Das erhaltene Polymerisat wurde genau so wie in Beispiel 1 b) stabilisiert und besaß eine Schmelztemperatur von 151,3°C und eine Schmelze-Fließrate von 1,3 g/10 min. Die GPC ergab
-25 M_w 480000 g/mol, M_n 110000 g/mol und Q ($= M_w/M_n$) 4,4. Durch TREF wurde es in die in Tabelle 5 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 98,9 Gew-%.

30

35

40

45

Tabelle 5

	Frak- tion	Elutions- temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Mol- masse der Frak- tion (Zahlenmittel M_N) [g/mol]
5	1	83,15	10,4	70000
	2	85	7,3	74000
	3	90	17,3	108000
	4	94	5,7	92500
	5	98	5,1	189400
	6	102	5,7	198500
	7	107	45,4	200400
	8	112	2,0	238900

Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^{\circ}\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung $83,15^{\circ}\text{C}$ betrug, wurde die erste Fraktion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktionen 2 - 4 bei den Temperaturen 85, 90 und 94°C entsprechen der Komponente C und die Fraktionen 5 - 8 bei den Temperaturen 98, 102, 107 und 112°C der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusammensetzung aus

25

Hauptkomponente A: 58,2 Gew.-%
Nebenkomponente B: 10,4 Gew.-% und
Nebenkomponente C: 30,3 Gew.-%.

30

Die Differenz Z betrug somit 1,1 Gew.-%.

Vergleichsbeispiel D

35 a) Herstellung des Katalysatorfeststoffs

40

1000 g Kieselgel (SG 332, Porendurchmesser 50 μm , Fa. Grace; 8 h bei 180°C im Vakuum (1 mbar) ausgeheizt) wurde in 5 l Toluol unter N_2 -Atmosphäre suspendiert. Bei einer Temperatur von 18°C wurden 7,75 l (6,38 kg) 1,53 molare Methylaluminoxanlösung (in Toluol, Fa. Witco) über 120 Minuten zugegeben. Anschließend wurde 7 h bei RT (Raumtemperatur) nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen 2x mit je 2,5 l Toluol gewaschen. Anschließend wurde im Vakuum getrocknet. 1 kg des so hergestellten, MAO beladenen Kieselgels wurde in einem evakuierten Gefäß vorgelegt. Anschließend wurde unter Rühren eine Lösung von 5,8 g (10 mmol) rac.-Dimethylsilandiylbis-(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkondichlorid in 1,32 l

45

40

1,53 molarer MAO-Lösung (in Toluol, Fa. Witco) zugegeben. Nach dem Druckausgleich mit N₂ wurde 30 Minuten bei RT (Raumtemperatur) durchgemischt. Dann wurde, zunächst bei 20°C, die Hauptmenge Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert (bis kein Lösungsmittel mehr überging). Anschließend wurde die Temperatur in 5°C Schritten auf 55°C erhöht und der Katalysator solange getrocknet, bis er als oranges, gut rieselfähiges Pulver zurückblieb.

10 b) Polymerisation

In einem trockenen, N₂ gespülten 10 l Autoklaven wurden 30 mmol Triisobutylaluminium (TIBA; 15 ml einer 2 M Lösung in Heptan), 500 mg einer 1 Gew.-%igen Lösung von Atmer® 163 (Fa. ICI) in Heptan und 3500 g flüssiges Propylen vorgelegt. Unter Rühren wurde der Autoklav auf 65°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde Ethylen so zudosiert, daß der Druck gegenüber dem Propylen druck um ein bar anstieg. Anschließend wurde der Reaktor auf Raumtemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur 521 mg Trägerkatalysator über eine Schleuse mit N₂ zugegeben und der Autoklav auf 65°C aufgeheizt. Nach 60 Minuten Reaktionszeit wurde die Polymerisation durch Ablassen des restlichen Propylens abgebrochen und das Produkt über ein Bodenventil abgelassen. Es wurden 2300 g Polymergriff erhalten, die eine Schmelztemperatur von 128°C, eine Schmelze-Fließrate von 350 g/10 min und einen Ethylen-Gehalt von 2,4 Gew.-% aufwiesen. Die GPC ergab M_w 90000 g/mol, M_n 45000 g/mol und Q (= M_w/M_n) 2,0. Durch TREF wurde er in die in Tabelle 6 wiedergegebenen Fraktionen zerlegt. Die Ausbeute der Fraktionierung, d.h. die Summe der Massenanteile der Fraktionen, betrug 98,7 Gew.-%.

35

40

45

Tabelle 6

	Frak- tion	Elutions- temperatur [°C]	Massenanteil [Gew.-%]	mittlere Mol- masse der Frak- tion (Zahlenmittel M_N) [g/mol]
5	1	71,5	18,7	28200
	2	75	10,1	39400
	3	80	7,8	53800
	4	85	3,2	80500
	5	90	18,9	78500
	6	94	22,1	91000
	7	98	15,7	121000
	8	102	2,2	128900

Da die Temperatur $(T_M/2)+7,5^{\circ}\text{C}$ der untersuchten Propylenpolymerisat-Zusammensetzung $71,5^{\circ}\text{C}$ betrug, wurde die erste Fraktion bei dieser Temperatur eluiert. Die Fraktionen 2 bis 6 bei den Temperaturen $75, 80, 85, 90$ und 94°C entsprechen der Komponente C und die Fraktionen 7 und 8 bei den Temperaturen 98 und 102°C der Komponente A. Es ergab sich somit eine Zusammensetzung aus

Hauptkomponente A: 17,9 Gew.-%
Nebenkomponente B: 18,7 Gew.-% und
Nebenkomponente C: 62,1 Gew.-%.

Die Differenz Z betrug somit 1,3 Gew.-%.

Beispiel 3

Mittels eines Extruders wurde eine Mischung aus zwei Propylen-Polymerisaten hergestellt. Als Mischungskomponenten kamen ein über Metallocenkatalyse erhaltenes Propylen-Homopolymerisat mit einer Schmelze-Fließrate MFR von $1 \text{ g}/10 \text{ min}$, einer Schmelztemperatur T_m von 150°C und einem Verhältnis von M_w/M_n von 1,8 und ein statistisch aufgebautes, über Metallocenkatalyse erhaltenes Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit einem Ethylengehalt von 5,0 Gew.-%, einer Schmelze-Fließrate MFR von $60 \text{ g}/10 \text{ min}$, einer Schmelztemperatur T_m von 139°C und einem Verhältnis von M_w/M_n von 1,9 zum Einsatz. Das Verhältnis der Mischungskomponenten betrug 80 Gew.-% des Propylen-Homopolymerisats und 20 Gew.-% des Propylen-Ethylen-Copolymerisats. Die Extrusion erfolgte mittels eines Extruders ZSK 57

42

der Fa. Werner & Pfleiderer bei einer Temperatur von 230°C und einem Durchsatz von 150 kg/h.

5 Die Fraktionierung durch TREF ergab für die erhaltene Propylenpolymerisat-Zusammensetzung eine Zusammensetzung aus

Hauptkomponente A: 72,3 Gew.-%
 Nebenkomponente B: 13,2 Gew.-% und
 Nebenkomponente C: 13,0 Gew.-%.

10

Die Differenz Z betrug somit 1,5 Gew.-%.

Tabelle 7

	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Vergl. beisp. A	Vergl. beisp. B	Vergl. beisp. C
15 Verarbeitungsfenster [°C]	29	27	5	10	5
20 E-Modul in Längsrich- tung [MPa]	2100	2000	2200	1700	1600
25 E-Modul in Querrich- tung [MPa]	4300	4200	4500	4000	3800
Haze [%]	1,3	1,1	2,0	1,4	2,0
O ₂ -Permeabilität [cm ³ 100µm/(m ² d bar)]	430	440	450	420	430
H ₂ O-Permeabilität [g 100µm/(m ² d)]	0,27	0,25	0,28	0,26	0,31

30 Wie die Beispiele und Vergleichsbeispiele zeigen, weisen die erfundungsgemäßen Propylenpolymerisat-Zusammensetzungen ein breites Temperaturverarbeitungsfenster auf. Außerdem besitzen die aus ihnen hergestellten biaxial gereckten Folien eine sehr gute Transparenz. Und dies insbesondere bei gleichzeitig guter Steifigkeit und guter Barrierefunktion gegen Sauerstoff und Wasserdampf.

40

45

Patentansprüche

1. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung, hergestellt durch Polymerisation von Propylen, Ethylen und/oder C₄-C₁₈-Alk-1-enen, wobei mindestens 50 mol-% der enthaltenen Monomereinheiten durch Polymerisation von Propylen entstanden sind und mindestens 20 Gew.-% der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung durch Polymerisation mittels Metallocenkatalysatoren erfolgte,

10 mit einer Schmelztemperatur T_M im Bereich von 65°C bis 170°C, wobei die Schmelztemperatur T_M durch Differential Scanning Calorimetry (DSC) nach ISO-Norm 3146 durch Aufheizen mit einer Heizgeschwindigkeit von 20°C/min einer vorher aufgeschmolzenen Probe bestimmt und in °C gemessen wird und das Maximum der erhaltenen Kurve darstellt,

15 20 wobei sich die teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung in

25 von 65 bis 85 Gew.-% einer Hauptkomponente A, von 10 bis 35 Gew.-% einer Nebenkomponente B und von 0 bis 25 Gew.-% einer Nebenkomponente C

30 35 zerlegen lässt, wobei man zur Bestimmung der Anteile der Komponenten A, B und C eine TREF (Temperature Rising Elution Fractionation) durchführt, bei der man die Polymerisate zunächst in siedendem Xylol löst, anschließend die Lösung mit einer Kühlrate von 10°C/h auf 25°C abkühlt und dann mit steigender Temperatur zunächst den bei der Temperatur (T_M/2)+7,5°C in Xylol löslichen Anteil der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung löst und vom verbleibenden Feststoff abtrennt und anschließend mit steigender Temperatur bei allen höheren Temperaturen 70°C, 75°C, 40 80°C, 85°C, 90°C, 94°C, 98°C, 102°C, 107°C, 112°C, 117°C, 122°C und 125°C die im Temperaturintervall zwischen dieser Elutionstemperatur und der vorhergehenden Elutionstemperatur löslichen Fraktionen eluiert und diejenigen Fraktionen bei der weiteren Auswertung berücksichtigt, deren Masseanteil an der eingewogenen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung mindestens 45 1 Gew.-% beträgt, und von allen zu berücksichtigenden Frak-

tionen die Molmassenverteilung durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bei 145°C in 1,2,4-Trichlorbenzol mißt,

5 und die Hauptkomponente A von allen zu berücksichtigenden Fraktionen gebildet wird, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^{\circ}\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $\geq 120\,000\text{ g/mol}$ aufweisen,

10 die Nebenkomponente B von der Fraktion gebildet wird, die bei der Temperatur $(T_M/2)+7,5^{\circ}\text{C}$ eluiert wird, und

15 die Nebenkomponente C von allen zu berücksichtigenden Fraktionen gebildet wird, die bei einer Temperatur oberhalb von $(T_M/2)+7,5^{\circ}\text{C}$ eluiert werden und eine mittlere Molmasse M_n (Zahlenmittel) $< 120\,000\text{ g/mol}$ aufweisen.

2. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei mindestens 85 mol-% der enthaltenen Monomerreinheiten durch Polymerisation von Propylen entstanden sind.

20 3. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei diese durch Homopolymerisation von Propylen oder durch Copolymerisation von Propylen und Ethylen hergestellt wurde.

25 4. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei die Polymerisation der Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nur durch Metallocenkatalysatoren erfolgte.

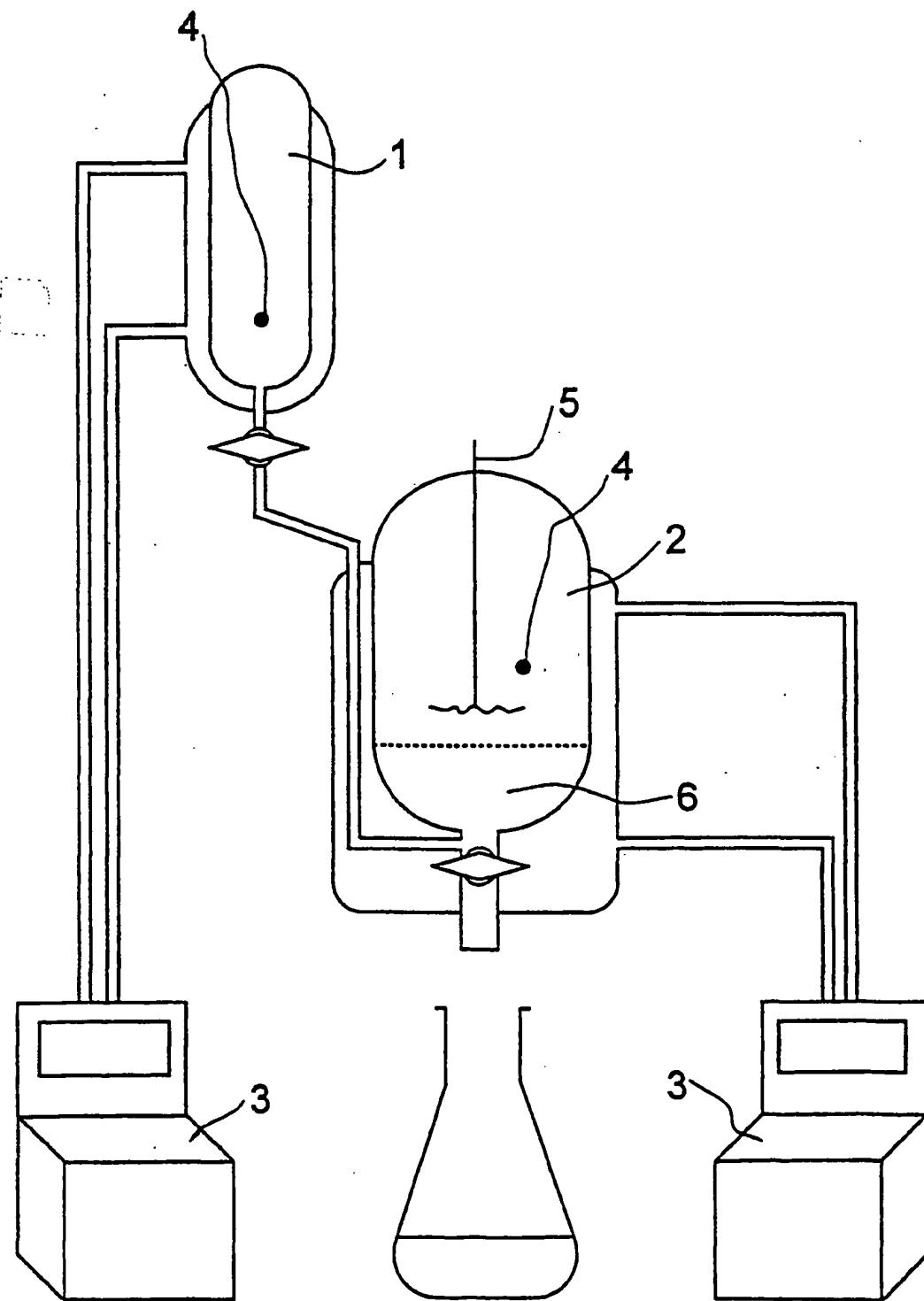
30 5. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei als Metallocen mindestens eines ausgewählt aus der Gruppe
 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 35 Dimethylsilandiylbis(2-methylbenz[e]indenyl) - zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl) - zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl] - indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-[4'-tert.butyl-phenyl] - indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphenyl] - indenyl)zirkoniumdichlorid und
 40 Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl] - indenyl) (2-methyl-4[4'-tert.butylphenyl]indenyl) -

45

zirkoniumdichlorid
verwendet wurde.

6. Teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den 5 Ansprüchen 1 bis 5, wobei die Schmelztemperatur T_M im Bereich von 135°C bis 165°C liegt.
7. Verfahren zur Herstellung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch 10 gekennzeichnet, daß man ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens zwei Metallocen-Verbindungen verwendet und in einem einzelnen Reaktor polymerisiert.
8. Verfahren zur Herstellung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch 15 gekennzeichnet, daß man ein Katalysatorsystem mit nur einer Metallocen-Verbindung verwendet und in einer Reaktorkaskade aus mindestens zwei Reaktoren polymerisiert.
- 20 9. Verwendung der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6 zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.
10. Folien, Fasern oder Formkörper enthaltend eine teilkristalline Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 25 1 bis 6.
11. Biaxial gereckte Folien aus der teilkristallinen Propylenpolymerisat-Zusammensetzung nach den Ansprüchen 1 bis 6, die 30 ein Reckverhältnis von mindestens 1:3 in der Längsrichtung und von mindestens 1:5 in der Querrichtung aufweisen.

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/EP 00/12511A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F10/06 C08L23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 887 357 A (BASF AG) 30 December 1998 (1998-12-30) page 3, line 17 -page 4, line 31 page 7, line 28 -page 8, line 30; claims; examples	1-4,6, 9-11
X	WO 98 59002 A (BOREALIS AS ;MALM BO (FI); KAUNO ALASTALO (FI); PITKANEN PAIVI (FI) 30 December 1998 (1998-12-30) claims; examples; tables	1-4,6, 9-11
X	EP 0 643 100 A (BASF AG) 15 March 1995 (1995-03-15) claims 1,4,7,8	1-7,9-11
	—/—	

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2001

Date of mailing of the international search report

23/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No
PCT/EP 00/12511

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 20225 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 4 July 1996 (1996-07-04) page 9, line 23 -page 10, line 5; claims; examples; tables —	1-4,6-8
X	WO 99 58587 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18 November 1999 (1999-11-18) cited in the application page 16, line 11 -page 19, line 24; claims —	1-6,8-11
X	WO 98 10016 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 12 March 1998 (1998-03-12) cited in the application page 2, line 4 - line 27 page 11, line 1 -page 13, line 18 page 22, line 17 -page 27, line 2; claims —	1-11
X	WO 98 56580 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 17 December 1998 (1998-12-17) claims 17,18 —	10,11
X	EP 0 444 671 A (HIMONT INC) 4 September 1991 (1991-09-04) claims —	10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 00/12511

Patient document cited in search report	Publication date	Patient family member(s)		Publication date
EP 0887357	A 30-12-1998	DE 19726796 A JP 11080245 A		07-01-1999 26-03-1999
WO 9859002	A 30-12-1998	FI 972714 A FI 972726 A FI 972727 A FI 972729 A AU 726669 B AU 7921398 A AU 8121198 A BR 9810290 A BR 9810625 A CN 1261390 T CN 1267310 T EP 0991679 A EP 0991719 A WO 9858971 A ZA 9805489 A AU 726554 B AU 7921098 A CN 1268959 T EP 0887379 A WO 9858975 A PL 337714 A ZA 9805490 A AU 7921198 A CN 1267311 T EP 0887380 A WO 9858976 A AU 7921298 A CN 1268146 T EP 0991684 A WO 9858977 A		25-12-1998 25-12-1998 25-12-1998 25-12-1998 16-11-2000 04-01-1999 04-01-1999 19-09-2000 25-07-2000 26-07-2000 20-09-2000 12-04-2000 12-04-2000 30-12-1998 20-01-1999 09-11-2000 04-01-1999 04-10-2000 30-12-1998 30-12-1998 28-08-2000 20-01-1999 04-01-1999 20-09-2000 30-12-1998 30-12-1998 04-01-1999 27-09-2000 12-04-2000 30-12-1998
EP 0643100	A 15-03-1995	DE 4330661 A DE 59403529 D ES 2104242 T JP 7149973 A US 5483002 A		16-03-1995 04-09-1997 01-10-1997 13-06-1995 09-01-1996
WO 9620225	A 04-07-1996	IT MI942566 A IT MI942567 A CA 2183419 A CN 1147822 A DE 69518830 D EP 0745099 A ES 2151084 T JP 9509982 T US 6107431 A US 5747621 A		20-06-1996 20-06-1996 04-07-1996 16-04-1997 19-10-2000 04-12-1996 16-12-2000 07-10-1997 22-08-2000 05-05-1998
WO 9958587	A 18-11-1999	EP 1078009 A		28-02-2001
WO 9810016	A 12-03-1998	CN 1229420 A EP 0923618 A JP 2001500176 T		22-09-1999 23-06-1999 09-01-2001
WO 9856580	A 17-12-1998	IT MI971381 A		14-12-1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No

PCT/EP 00/12511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9856580	A	AU	7918498 A	30-12-1998
		EP	0920380 A	09-06-1999
		JP	2000516874 T	19-12-2000
		NO	990641 A	11-02-1999
		US	6159587 A	12-12-2000
EP 0444671	A 04-09-1991	IT	1240417 B	15-12-1993
		AT	121759 T	15-05-1995
		AU	637869 B	10-06-1993
		AU	7131591 A	29-08-1991
		BR	9100793 A	05-11-1991
		CA	2037264 A	29-08-1991
		CN	1054428 A,B	11-09-1991
		DE	69109156 D	01-06-1995
		DE	69109156 T	26-10-1995
		DK	444671 T	26-06-1995
		ES	2071851 T	01-07-1995
		FI	910953 A	29-08-1991
		HU	56860 A	28-10-1991
		JP	3100651 B	16-10-2000
		JP	6025439 A	01-02-1994
		KR	191185 B	15-06-1999
		MX	24715 A,B	28-02-1994
		NO	910772 A	29-08-1991
		PT	96878 A	31-10-1991
		RU	2085560 C	27-07-1997
		US	5286552 A	15-02-1994
		ZA	9101288 A	27-11-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12511A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F10/06 C08L23/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 887 357 A (BASF AG) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Seite 3, Zeile 17 -Seite 4, Zeile 31 Seite 7, Zeile 28 -Seite 8, Zeile 30; Ansprüche; Beispiele	1-4, 6, 9-11
X	WO 98 59002 A (BOREALIS AS ;MALM BO (FI); KAUNO ALASTALO (FI); PITKANEN PAIVI (FI) 30. Dezember 1998 (1998-12-30) Ansprüche; Beispiele; Tabellen	1-4, 6, 9-11
X	EP 0 643 100 A (BASF AG) 15. März 1995 (1995-03-15) Ansprüche 1,4,7,8	1-7, 9-11
		-/-

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12. März 2001

23/03/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kaumann, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12511

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	WO 96 20225 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 4. Juli 1996 (1996-07-04) Seite 9, Zeile 23 -Seite 10, Zeile 5; Ansprüche; Beispiele; Tabellen ----	1-4, 6-8
X	WO 99 58587 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 18. November 1999 (1999-11-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 16, Zeile 11 -Seite 19, Zeile 24; Ansprüche ----	1-6, 8-11
X	WO 98 10016 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 12. März 1998 (1998-03-12) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 4 - Zeile 27 Seite 11, Zeile 1 -Seite 13, Zeile 18 Seite 22, Zeile 17 -Seite 27, Zeile 2; Ansprüche ----	1-11
X	WO 98 56580 A (MONTELL TECHNOLOGY COMPANY BV) 17. Dezember 1998 (1998-12-17) Ansprüche 17, 18 ----	10, 11
X	EP 0 444 671 A (HIMONT INC) 4. September 1991 (1991-09-04) Ansprüche ----	10, 11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12511

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0887357	A	30-12-1998		DE 19726796 A		07-01-1999
				JP 11080245 A		26-03-1999
WO 9859002	A	30-12-1998		FI 972714 A		25-12-1998
				FI 972726 A		25-12-1998
				FI 972727 A		25-12-1998
				FI 972729 A		25-12-1998
				AU 726669 B		16-11-2000
				AU 7921398 A		04-01-1999
				AU 8121198 A		04-01-1999
				BR 9810290 A		19-09-2000
				BR 9810625 A		25-07-2000
				CN 1261390 T		26-07-2000
				CN 1267310 T		20-09-2000
				EP 0991679 A		12-04-2000
				EP 0991719 A		12-04-2000
				WO 9858971 A		30-12-1998
				ZA 9805489 A		20-01-1999
				AU 726554 B		09-11-2000
				AU 7921098 A		04-01-1999
				CN 1268959 T		04-10-2000
				EP 0887379 A		30-12-1998
				WO 9858975 A		30-12-1998
				PL 337714 A		28-08-2000
				ZA 9805490 A		20-01-1999
				AU 7921198 A		04-01-1999
				CN 1267311 T		20-09-2000
				EP 0887380 A		30-12-1998
				WO 9858976 A		30-12-1998
				AU 7921298 A		04-01-1999
				CN 1268146 T		27-09-2000
				EP 0991684 A		12-04-2000
				WO 9858977 A		30-12-1998
EP 0643100	A	15-03-1995		DE 4330661 A		16-03-1995
				DE 59403529 D		04-09-1997
				ES 2104242 T		01-10-1997
				JP 7149973 A		13-06-1995
				US 5483002 A		09-01-1996
WO 9620225	A	04-07-1996		IT MI942566 A		20-06-1996
				IT MI942567 A		20-06-1996
				CA 2183419 A		04-07-1996
				CN 1147822 A		16-04-1997
				DE 69518830 D		19-10-2000
				EP 0745099 A		04-12-1996
				ES 2151084 T		16-12-2000
				JP 9509982 T		07-10-1997
				US 6107431 A		22-08-2000
				US 5747621 A		05-05-1998
WO 9958587	A	18-11-1999		EP 1078009 A		28-02-2001
WO 9810016	A	12-03-1998		CN 1229420 A		22-09-1999
				EP 0923618 A		23-06-1999
				JP 2001500176 T		09-01-2001
WO 9856580	A	17-12-1998		IT MI971381 A		14-12-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12511

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9856580 A		AU 7918498 A		30-12-1998
		EP 0920380 A		09-06-1999
		JP 2000516874 T		19-12-2000
		NO 990641 A		11-02-1999
		US 6159587 A		12-12-2000
EP 0444671 A	04-09-1991	IT 1240417 B		15-12-1993
		AT 121759 T		15-05-1995
		AU 637869 B		10-06-1993
		AU 7131591 A		29-08-1991
		BR 9100793 A		05-11-1991
		CA 2037264 A		29-08-1991
		CN 1054428 A,B		11-09-1991
		DE 69109156 D		01-06-1995
		DE 69109156 T		26-10-1995
		DK 444671 T		26-06-1995
		ES 2071851 T		01-07-1995
		FI 910953 A		29-08-1991
		HU 56860 A		28-10-1991
		JP 3100651 B		16-10-2000
		JP 6025439 A		01-02-1994
		KR 191185 B		15-06-1999
		MX 24715 A,B		28-02-1994
		NO 910772 A		29-08-1991
		PT 96878 A		31-10-1991
		RU 2085560 C		27-07-1997
		US 5286552 A		15-02-1994
		ZA 9101288 A		27-11-1991

THIS PAGE BLANK (USPTO)